

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360308

研究課題名(和文)微量成分添加による有機溶媒浴からの電析アルミニウム膜の光沢化および高純度化

研究課題名(英文)Electrodeposition of bright and purified aluminum coatings from organic solvent baths with additives

研究代表者

平藤 哲司(Hirato, Tetsuji)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：70208833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：高い光沢性を有し、かつ高純度の Al 電析膜を得ることを目的に、ジメチルスルホン浴中の微量成分が Al 電析に及ぼす影響を調べ、有効に作用する添加剤の開発を行った。主な成果は以下の通りである。1) トリエチレンテトラミンの浴への添加によって、光沢を有する Al 電析膜が得られることを見出した。2) 浴中の水分が Al 電析に及ぼす影響および浴からの水分の除去法を明らかにした。3) 光沢剤と高純度化剤を同時に添加した場合の影響を明らかにした。4) Al 電析用の新規有機溶媒浴を得た。

研究成果の概要(英文)：In this project, we examined the effects of trace ingredients in dimethylsulfone baths on the electrodeposition of Al, and developed additives working as brighteners and purifiers. Main results are as follows: 1) bright Al films could be electrodeposited from the baths with the addition of triethylenetetramine; 2) the influence of water in the baths on the electrodeposition of Al and a method for the removal of the water were elucidated; 3) the effects of the simultaneous addition of triethylenetetramine and dimethylamine hydrochloride were elucidated; 4) a novel organic solvent bath for the electrodeposition of Al was developed.

研究分野：材料プロセス科学

キーワード：めっき 添加剤 金属薄膜 電気化学プロセス

### 1. 研究開始当初の背景

アルミニウム (Al) は、電気・熱伝導性や光・熱伝導性が高く、耐食性にも優れるため、多くの産業製品に利用されている。Al の薄膜形成法としては、真空蒸着、溶融めっき、溶射などが知られているが、真空蒸着では製膜速度が遅い上に、コストが高い問題がある。また、溶融めっきや溶射では、被コーティング素材が Al の融点 (660 °C) 以上の高温に耐えられるものに限られるという欠点がある。これに対して、電析法は一般的に、(1) コストが低い、(2) 常温付近での製膜が可能、(3) 複雑な形状の基板のコーティングが可能などの特長がある。しかし、Al は水溶液からの電析が不可能であるため、電析による Al コーティング技術は十分に確立されていない。Al 電析技術が確立できれば、Cu や Ni などの他の電析可能な金属と同じように、非常に多くの用途への応用が可能となる。このため、Al の電析法の確立に大きな期待を寄せられている。

Al の水溶液からの電析は実現されていないが、筆者らは独自の有機溶媒 (ジメチルスルホン) を浴に用い、緻密な Al 膜を電析することに成功している。国内外において、溶融塩、イオン液体やトルエンなどの他の有機溶媒を用いた Al 電析の研究も行われているが、これらに対して申請者らのジメチルスルホン浴は、(1) 引火性および毒性が低く、取り扱いが容易、(2) イオン液体に比べて非常に安価、(3) 100 °C 付近の比較的低温での電析が可能などの優位性を有する。

ジメチルスルホン浴を用いる電析によって、緻密な金属 Al 膜の形成に成功し、一部、工業的な応用研究も進められているが、この浴から電析される Al 膜は無光沢のものに限られるという欠点があった。金属光沢を有する Al 膜が得られれば、強い毒性が危惧される装飾用の Cr めっきの代替となり、さらに、LED などの光学素子の光反射層などとして、用途の拡大も期待できる。このため、光沢を有する Al 膜の電析法の開発が強く望まれている。

また、本浴からの電析 Al 膜には、浴由来の硫黄と塩素がそれぞれ 1% 程度不純物として含まれることが分かっている。これらの不純物元素は、Al 膜を脆化させるだけでなく、耐食性を低下させるため、電析 Al 膜への混入を防ぐ必要がある。

### 2. 研究の目的

これまでのジメチルスルホン浴からの Al 電析では、溶媒としてのジメチルスルホンに Al 源として AlCl<sub>3</sub> を溶解させただけの単純な電析浴が用いられてきた。本研究では、高い光沢性を有し、かつ高純度の Al 膜を電析することを目的に、本系で有効に作用する添加剤の開発を行うとともに、浴中の微量成分が Al 電析に及ぼす影響を調べた。また、Al 電析用の新たな有機溶媒浴の開発に取り組

んだ。主な具体的課題は以下の通りである。

- (1) 光沢剤としてのポリエチレンアミン類の効果の検証
- (2) 浴中の水分濃度が Al 電析に及ぼす影響の評価
- (3) 光沢剤と高純度化剤 (軟化剤) の同時添加の影響の検証
- (4) 新規有機溶媒浴の開発

### 3. 研究の方法

ジメチルスルホン (DMSO) と AlCl<sub>3</sub> を混合した溶液を Al 電析の基本浴として用いた。電析時の作用極には純銅板、対極には純アルミニウム板を使用した。電析はグローブボックス内の乾燥アルゴン雰囲気中 (露点 -60 ~ -70 °C) で行った。

光沢を呈する電析物が得られる電流密度範囲をハルセル試験によって調べた。ハルセル試験は容量 267 mL のガラス製ハルセルを用いて行った。ハルセル試験は台形の電解槽 (ハルセル) を用いるのが特徴で、カソードをアノードに対して斜めに設置する。カソード上における電流密度は、アノードとカソードとの距離が近い場所では高くなり、アノードとカソードの距離が近い場所では低くなる。このようにカソード上に電流密度分布が生じる。そのため、一度の電析実験で幅広い電流密度範囲の電析状態の確認を行うことができる。

電析後に得られた Al 電析膜の表面形状、不純物濃度、結晶性、配向性を SEM, EDX, XRD を用いて調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 光沢剤のハルセル試験による評価

ジメチルスルホン浴からの Al 電析におけるポリエチレンアミン類 (NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub>H) の光沢剤としての効果を調べるため、エチレンジアミン (n = 1, EDA) からペンタエチレンヘキサミン (n = 5, PEHA) までのエチレンジアミンを添加した浴に対してハルセル試験を行った。図 1 に、ハルセル試験後のカソード板の典型例として、無添加浴、トリエチレントトラミン (n = 3, TETA) または PEHA を添加した浴において得られたものの外観写真を示す。いずれの試

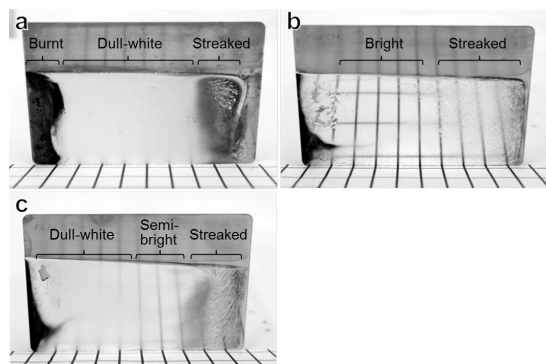


図 1 (a) 無添加浴, (b) TETA, および (c) PEHA 添加浴で得られたハルセル試験片の外観写真<sup>1)</sup>

験片においても、カソード板中央部分において、比較的平滑な Al 電析膜が得られており、左側（高電流密度領域）には黒い粉状の電析物、右側（低電流密度領域）には、縞状に筋の入った電析物がそれぞれ見られる。比較的平滑な Al 電析膜が得られる範囲は、添加剤の種類や量に依存する。また、その Al 膜の光沢度も光沢剤の種類・量に依存することが分かる。無添加浴から得られた Al 膜は無光沢であり、TETA 添加浴からの Al 膜は光沢を呈した。PEHA 添加浴からのものは、半光沢を呈する部分が見られた。

光沢度を定量的に調べるため、波長 550 nm の光に対する正反射率を Al 電析膜の様々な場所において測定した。結果を図 2 に示す。図 1 に示した外観との比較から、反射率 30% 未満の部分は無光沢、30% ~ 50% では半光沢、50% 以上では光沢に対応することが分かる。

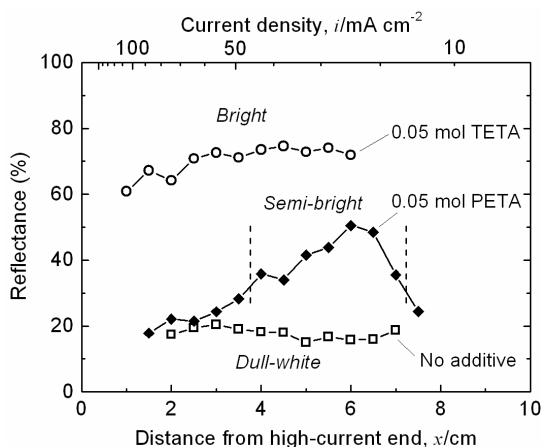


図 2 ハルセル試験片上の Al 電析膜の光反射率<sup>1)</sup>

同様のハルセル試験を、様々な濃度のポリエチレンアミン類を添加した浴を用いて行い、得られた Al 電析膜の外観を上記の指標に沿ってまとめた結果を図 3 に示す。TETA を添加した浴において、最も広い電流密度範囲で光沢を有する Al 電析膜が得られることが分かる。すなわち、TETA が光沢剤として最も有効であることが明らかとなった。また、その添加量は 0.3 mol 以下であることが光沢 Al 膜を得るために必要であることがわかった。

## (2) 水分濃度の影響

浴に含まれる水分が Al 電析に及ぼす影響を調べるため、水を意図的に添加した浴からの Al 電析を行い得られた電析物の評価を行った。

乾燥させた DMSO<sub>2</sub> の水分濃度を測ると 7 ppm であった。ここに AlCl<sub>3</sub> を溶解させて建浴した DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 浴の水分濃度は 90 ppm であった。この DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 浴から Al 電析を行うと、無光沢白色の均一な電析膜が得られた。

蒸留水を添加した後の浴の水分濃度は 140 ~ 3600 ppm であった。水分濃度が上昇すると、電析膜に直径 0.1 mm 程度の小さな穴が現れ、その穴の数と大きさは水分濃度の上昇とともに増大した。さらに水分濃度が上昇すると穴の周りを中心に黒く変色する部分が見られた。水分濃度が 2000 ppm を超えると電析膜と基板との密着性が低下し、膜の一部が剥落した。電析膜に生じた穴は、DMSO<sub>2</sub> 浴に含まれる水分が電気分解されて発生した水素ガスが銅基板に付着し、Al 電析を阻害したため生じたと考えられる。

水を添加した DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 浴では水素生

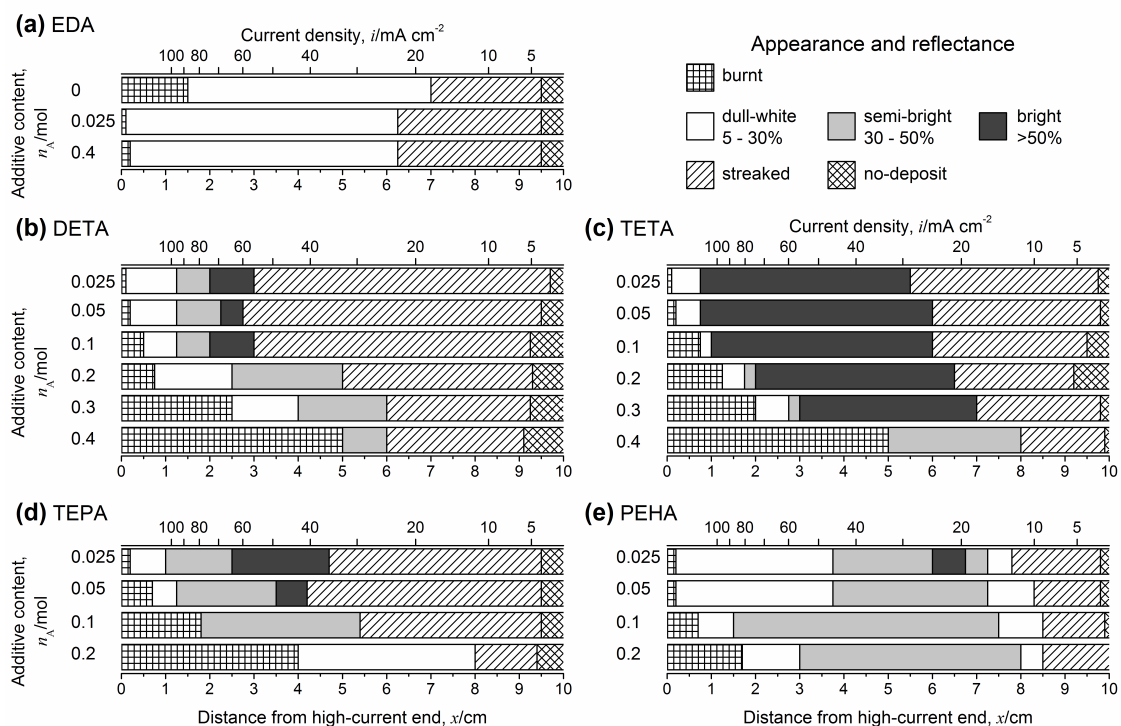


図 3 (a) EDA, (b) DETA, (c) TETA, (d) TEPA および (e) PEHA 添加浴で得られたハルセルパターン<sup>1)</sup>

成反応が副反応として起こると考えられるため、Al 電析の電流効率が低下すると予想される。種々の水分濃度の DMSO<sub>2</sub> 浴からの Al 電析における電流効率を測定した。本実験で測定した範囲では電流効率は浴中の水分濃度に大きく依存しており、水分濃度が 90 ppm の浴からの電析における電流効率は、97% であったが、水分濃度が 2300 ppm まで上昇すると電流効率は 36% に低下した。

DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 浴からの Al 電析では、浴由来の塩素および硫黄が不純物として電析膜に含まれる。水分濃度の増加による影響を調べるため、EDX を用いて Al 膜中の不純物濃度を測定した。結果を図 4 に示す。水分濃度が 100 ppm 以下の浴から得た電析膜には塩素および硫黄がそれぞれ 0.14 および 0.25 at% 含まれていた。これらの不純物濃度は浴中の水分濃度の増大とともに上昇し、水分濃度 2300 ppm の浴から得た電析膜の塩素および硫黄濃度はそれぞれ 1.51 および 2.50 at% であった。

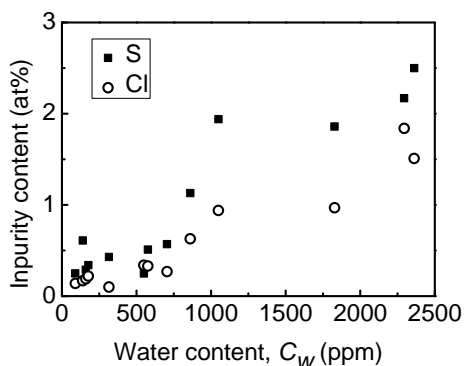


図 4 種々の水分濃度の浴から得られた Al 電析膜に含まれる不純物 (S および Cl) 濃度<sup>2)</sup>

上で述べたように、浴中の水分濃度が増大すると、電流効率が低下するとともに電析膜に取り込まれる不純物濃度が増大することが明らかとなった。このため、浴中の水分濃度は可能な限り低く保つことが望ましい。一方、アルゴン雰囲気中で 110 °C に加熱された浴からは水が揮発し、水分濃度が時間の経過とともに低下することが予測される。そこで、純水を添加した DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 浴をグローブボックス内 (露点 -60 ~ -70 °C) で 110 °C に保持し、所定時間が経過した後、浴中水分濃度の計測および Al 電析を行い、浴の加熱保持が Al 電析に及ぼす影響を調べた。

初期水分濃度 3600 ppm の浴を 72 時間放置した場合、浴の水分濃度は 440 ppm となり、電析の電流効率は 8% から 93% まで回復した。浴を加熱・保持する時間が増大するとともに浴中の水分濃度が減少し、それに伴い電流効率が上昇した。同時に、均一で平滑な表面を持つ電析膜が得られるようになった。

グローブボックス内に DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 浴を

保持することによって、浴から水分の揮発が起こると考えられる。このため、Al 電析の副反応である水素の発生が抑制され、電流効率が改善したと考えられる。

以上の結果から、高い電流効率で、均一な表面をもつ高純度の Al 電析膜を得るためには、浴中の水分濃度は可能な限り低く保つことが望ましいと言える。しかし、浴に水分が混入しても、浴を不活性雰囲気中で加熱・保持することにより、浴中のプロトン源が除去され、再び高い電流効率で均一な Al 膜の電析が可能となることが明らかとなった。

### (3) 光沢剤と高純度化剤 (軟化剤) の同時添加の影響

上で述べたように、DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 浴に TETA を添加して Al 電析を行うと、光沢のある Al 電析膜が得られることが明らかとなった。しかし、TETA の添加により、電析膜が割れやすくなり、一部が基板から剥離してしまうことも明らかとなった。一方、ジメチルアミン塩酸塩 (DMACI) を添加すると、電析膜中の不純物濃度が低下し、膜の硬度が低下することが分かっている。したがって、TETA と DMACI を同時に添加して電析を行うことにより、光沢をもち、かつ硬度が低く剥離しない Al 電析膜が得られることが期待される。そこで、浴に TETA と DMACI の二つの添加剤を同時に添加して電析を行い、得られる Al 膜の外観、反射率、微細構造、ピッカース硬度、不純物濃度に及ぼす影響を調べた。

TETA と DMACI の同時添加浴において、DMACI 添加量が少量の条件で、TETA 単独添加浴から電析された膜の反射率 (約 70%) を上回る反射率 (約 80%) を示す膜が得られた。

また、電析膜中の Cl, S 濃度は TETA を添加すると上昇したが、TETA と DMACI を同時に添加した場合、DMACI 添加量の増大とともに減少した。しかし、TETA と DMACI の同時添加浴から得られた膜の硬度は、DMACI 単独浴から得られた膜の硬度 (82 HV) よりもやや高い値 (約 100 HV) を示すことが明らかとなった。

### (4) 新規低融点有機溶媒浴の開発

これまで DMSO<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub> 浴からの Al 電析を検討してきたが、新しい Al 電析浴の開発を目指し、融点が低く、安全性が高く、かつ安価である様々な有機溶媒に AlCl<sub>3</sub> を溶解させた溶液を浴に用いて Al 電析を試みた。その結果、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) に AlCl<sub>3</sub> を 50% 以上溶解させた浴から、Al の電析が可能であることを見出した<sup>3)</sup>。

### <引用文献>

- Masao Miyake, Yuki Kubo, Tetsuji Hirato, *Electrochimica Acta*, 120, 2014, 423-428.

2. 岡本 弘晃, 三宅 正男, 平藤 哲司, Journal of MMIJ, 130, 2014, 70-75.
3. Atsushi Endo, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato, Electrochimica Acta, 137, 2014, 470-475.

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

Atsushi Endo, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato, Electrodeposition of Aluminum from 1,3-Dimethyl-2-Imidazolidinone/ $\text{AlCl}_3$  baths, Electrochimica Acta, 査読有, 137, 2014, 470-475.

doi:10.1016/j.electacta.2014.06.044

Masao Miyake, Yuki Kubo, Tetsuji Hirato, Hull cell tests for evaluating the effects of polyethylene amines as brighteners in the electrodeposition of aluminum from dimethylsulfone- $\text{AlCl}_3$  baths, Electrochimica Acta, 査読有, 120, 2014, 423-428.

doi:10.1016/j.electacta.2013.12.046

岡本 弘晃, 三宅 正男, 平藤 哲司, ジメチルスルホン浴からのアルミニウム電析に及ぼす水分濃度の影響, Journal of MMIJ, 査読有, 130, 2014, 70-75.

http://doi.org/10.2473/journalofmmij.130.70

Masao Miyake, Yuki Kubo, Tetsuji Hirato, Electrodeposition of Bright Al Coatings from Dimethylsulfone- $\text{AlCl}_3$  Baths with the Addition of Tetraethylenepentamine, 表面技術, 査読有, 64, 2013, 364-367.

http://doi.org/10.4139/sfj.64.364

平藤 哲司, ジメチルスルホン浴を用いたアルミニウム複合めっき, 表面技術, 査読有, 65, 2014, 73-76.

http://doi.org/10.4139/sfj.65.73

平藤 哲司, 三宅 正男, 非水溶媒を用いるアルミニウム電気めっき その2—光沢剤の評価と新しい電析用有機溶媒について—めっき技術, 査読無, 27, 2014, 9-14.

塩見卓, 三宅 正男, 平藤 哲司, 常温付近でのアルミニウム電析技術, 軽金属, 査読有, 63, 2013, 234-242.

http://doi.org/10.2464/jilm.63.234

〔学会発表〕(計9件)

高橋歩, 三宅 正男, 平藤 哲司,  $\text{TiO}_2$  分散 Al めっき皮膜の作製とその陽極酸化処理, 電気化学会 第 82 回大会, 2015.3.15, 横浜国立大学.

岡本弘晃, 三宅 正男, 平藤 哲司, ジメチルスルホン浴からのアルミニウム電析に及ぼす酸素の影響, 日本金属学会 2014 秋期講演大会, 2014.09.25, 名古屋大学.

高橋歩, 三宅 正男, 平藤 哲司, ジメチルスルホン浴を用いた  $\text{TiO}_2$  分散 Al めっき皮膜の作製及びその光触媒能評価, 表面技術協会 第 130 回講演大会, 2014.09.23, 京都大学.

平藤 哲司, 三宅 正男, 非水溶媒を用いる

アルミニウム電気めっき その2—光沢剤の評価と新しい電析用有機溶媒について—, 電気鍍金研究会, 2014.3.5, 大阪鍍金会館.

遠藤厚志, 三宅 正男, 平藤 哲司, 低融点有機溶媒浴からのアルミニウム電析, 表面技術協会 第 128 回講演大会, 2013.9.24, 福岡工業大学.

藤井久史, 三宅 正男, 平藤 哲司, ジメチルスルホン浴を用いたマグネシウム合金上へのアルミニウム電析, 表面技術協会 第 128 回講演大会, 2013.9.24, 福岡工業大学.

岡本弘晃, 三宅 正男, 平藤 哲司, ジメチルスルホン浴からのアルミニウム電析に及ぼす水分濃度の影響, 資源・素材 2013 (札幌), 2013.9.4, 北海道大学.

平藤 哲司, 非水溶媒を用いたアルミニウム複合めっき, 表面技術協会 将来めっき技術検討部会第 13 回例会, 2013.7.16, (独)産業技術総合研究所 臨海副都心センター.

久保雄輝, 三宅 正男, 平藤 哲司, ジメチルスルホン浴からの光沢アルミニウム電析のハルセル試験, 表面技術協会 第 126 回講演大会, 2012.9.27, 室蘭工業大学.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

特願 2013-179372, 三宅 正男, 遠藤厚志, 平藤 哲司, 「電解液」, 京都大学, 平成 25 年 8 月 30 日.

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.mater.energy.kyoto-u.ac.jp

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

平藤 哲司 (HIRATO, Tetsuji)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授  
研究者番号: 70208833

(2)研究分担者

土井 俊哉 (DOI, Tosyia)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授  
研究者番号: 30315395

三宅 正男 (MIYAKE, Masao)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授  
研究者番号: 60361648

池之上 卓己 (IKENOUE, Takumi)

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：00633538